

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2005-070655

(43)Date of publication of application : 17.03.2005

(51)Int.Cl.

G03F 7/027
C08F290/06
H05K 3/28

(21)Application number : 2003-303248

(71)Applicant : TOYOBO CO LTD

(22)Date of filing : 27.08.2003

(72)Inventor : NAGAHARA SHIGENORI
YAMADA TAKATOSHI
IMAHASHI SATOSHI

(54) PHOTODESETTING RESIN COMPOSITION AND ITS HARDENING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a photoresist composition which reduces problems with a VOC (volatile organic compound) to the utmost, which has improved productivity and which exhibits excellent heat resistance, water resistance, electric characteristics and developing property when it is hardened, and to provide its hardening method.

SOLUTION: The photodesetting resin composition comprises (A) acid group-containing photopolymerizable resin, (B) a photopolymerizable resin having a polymerizable unsaturated group and a decomposing hydrophilic group, wherein the blending weight ratio of (A) to (B) ranges from 50:50 to 10:90, (C) a reactive monomer, (D) a photopolymerization initiator, and (E) an acid generating agent. The method for hardening the composition is also presented.

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-70655

(P2005-70655A)

(43) 公開日 平成17年3月17日(2005.3.17)

(51) Int.Cl.⁷

G03F 7/027

C08F 290/06

H05K 3/28

F I

G03F 7/027 515

G03F 7/027

C08F 290/06

H05K 3/28

D

テーマコード(参考)

2H025

4J027

5E314

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2003-303248 (P2003-303248)

(22) 出願日 平成15年8月27日 (2003.8.27)

(71) 出願人 000003160

東洋紡績株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

(72) 発明者 永原 重徳

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡

績株式会社総合研究所内

(72) 発明者 山田 孝敏

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡

績株式会社総合研究所内

(72) 発明者 今橋 聡

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡

績株式会社総合研究所内

Fターム(参考) 2H025 AA00 AA10 AA20 AB15 AC01

AD01 BC13 BC42 BC74 BC81

BE00 CA00 CC03 FA01 FA17

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光硬化性樹脂組成物およびその硬化方法

(57) 【要約】

【課題】 VOC課題を出来る限り低減し、生産性も向上し、しかもその硬化物が耐熱性、耐水性、電気特性、現像性に優れたフォトレジスト組成物およびその硬化方法を得ること。

【解決手段】 (A) 酸性基含有光重合性樹脂と (B) 重合性不飽和基および分解性親水基を有する光重合性樹脂の配合重量比を50:50~10:90、(C) 反応性モノマー、(D) 光重合開始剤および (E) 酸発生剤からなる光硬化性樹脂組成物およびその硬化方法。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) 酸性基含有光重合性樹脂、(B) 重合性不飽和基および分解性親水基を有する光重合性樹脂、(C) 反応性モノマー、(D) 光重合開始剤および(E) 酸発生剤を含むことを特徴とする光硬化性樹脂組成物。

【請求項 2】

(B) が、多官能エポキシ樹脂のグリシジル基の一部に重合性不飽和基を付加させてなる化合物の残存グリシジル基に分解性親水基が導入されている光重合性樹脂である請求項 1 記載の光硬化性樹脂組成物。

【請求項 3】

(A) の酸性基含有光重合性樹脂の酸価が $30 \sim 500 \text{ mg KOH/g}$ であって、(A) と (B) の配合重量比が $50 : 50 \sim 10 : 90$ である請求項 1 ～ 2 のいずれかに記載の光硬化性樹脂組成物。

【請求項 4】

請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の水膨潤および／または水溶解性光硬化性樹脂組成物を塗工した後、光処理および／または熱処理することを特徴とする水膨潤および／または水溶解性光硬化性樹脂組成物の硬化方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、水膨潤および／または水溶解が可能な光硬化性樹脂組成物およびその硬化方法に関する。

【背景技術】

【0002】

通常、プリント配線板のソルダーレジストとしては、画像状に活性エネルギー線を照射後、現像することにより画像を形成し、加熱または活性エネルギー線照射により硬化させる液状の現像型ソルダーレジストが使用されている。環境問題の配慮から、現像液として希アルカリ水溶液を用いるアルカリ現像型の液状ソルダーレジスト組成物が使用されている。

しかし、現在使用されているソルダーレジスト組成物は、全て溶剤に溶解するか分散された組成物である。したがって、有機溶剤を使用するために、臭気、毒性、大気汚染等の VOC (揮発性有機溶剤) 問題があり好ましくない。しかし、従来、ソルダーレジストを水性化する、特に電気特性が低下するという問題が生じた。

【0003】

そこで、これらの問題を解決することを目的として、(1) 活性エネルギー線硬化性化合物に共重合等により親水性部位を導入して自己水分散性または自己乳化性を持たせる方法、(2) 従来の活性エネルギー線硬化性化合物を低分子量型もしくは高分子型の乳化剤を使用して分散または乳化させる方法、さらには(3) 前記の方法で分散または乳化した活性エネルギー線硬化性化合物とアクリルエマルジョンや水溶性高分子を併用する方法等により、種々タイプの水溶性の活性エネルギー線硬化性化合物や活性エネルギー線硬化性エマルジョンが開発されている。しかし、これらの方法で得られるエマルジョン等は分散性が不十分であることが多く、硬化膜の特性も電気特性に問題を残し、未だに実用化に至っていないのが現状である。

【0004】

前記問題を解決するため、下記特許文献 1 には、粒子表面に重合性二重結合を導入したエマルジョン組成物の製造方法が開示されているが、粒子表面に重合性二重結合を導入することによって、ある程度架橋密度を高くできるものの、硬化物は前記同様満足するものではない。また、製造工程が複雑でコストが高くなる難点がある。

【0005】

また特許文献 2 には、エマルジョン粒子が三次元架橋した高分子エマルジョン及びその

10

20

30

40

50

製造方法が開示されている。この製造法では簡易に製造でき、架橋密度も向上し有効であるが、硬化膜の特性が前記同様満足するものではない。

【0006】

特許文献3には、組成物が重合反応によりエマルジョンのミセル中の重合性化合物同士が化学結合する架橋型エマルジョン方式の光硬化性組成物が開示されている。しかしながら硬化物同士の化学結合が強過ぎるために基材との接着性に劣り、またその他に耐水性等の硬化物の性能を満足するものではない。さらに特許文献4には水溶性高分子を用いた光硬化性エマルジョン組成物が開示されている。しかしながら水溶性高分子ポリマーを使用しているために耐水性に乏しく電気特性を満足するものではない。

【0007】

一方、特許文献5～11には、多官能エポキシ樹脂のグリシジル基と不飽和モノカルボン酸との反応残基にオニウム塩を導入した水現像が可能な光硬化性樹脂組成物が開示されている。また、特許文献12、13等には、反応物の末端カルボン酸をアミン中和し水分散性とした光硬化性組成物が提案されている。これ等殆どが親水性部位を有していることによって水現像或いは水分散性は可能となるものの、硬化膜中に親水性残基が残り、それによって電気特性が低下する問題がある。

【特許文献1】特開平2-300204号公報

【特許文献2】特開平9-157495号公報

【特許文献3】特開平8-302240号公報

【特許文献4】特許第3032851号公報

【特許文献5】特許第2686283号公報

【特許文献6】特開平5-127378号公報

【特許文献7】特開平6-59449号公報

【特許文献8】特開平8-44058号公報

【特許文献9】特開平7-114182号公報

【特許文献10】特開平8-234432号公報

【特許文献11】特開平8-314140号公報

【特許文献12】特開平4-294352号公報

【特許文献13】特開平4-294354号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

従って本発明は、VOC課題を出来るだけ低減し、水膨潤および／または水溶解性であって、その硬化物が電気特性に優れた光硬化性樹脂組成物およびその硬化方法を得ることを課題とするものである。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者らは水膨潤および／または水溶解性光硬化性樹脂組成物およびその硬化方法について、前記課題を解決するために鋭意、研究、検討した結果、遂に本発明を完成するに至った。すなわち本発明は、(1) (A) 酸性基含有光重合性樹脂、(B) 重合性不飽和基および分解性親水基を有する光重合性樹脂、(C) 反応性モノマー、(D) 光重合開始剤および(E) 酸発生剤を含むことを特徴とする光硬化性樹脂組成物。(2) (B) が、多官能エポキシ樹脂のグリシジル基の一部に重合性不飽和基を付加させてなる化合物の残存グリシジル基に分解性親水基が導入されている光重合性樹脂である前記(1)記載の光硬化性樹脂組成物。(3) (A) の酸性基含有光重合性樹脂の酸価が30～500mg KOH/gであって、(A) と(B) の配合重量比が50:50～10:90である前記(1)～(2)記載の光硬化性樹脂組成物。(4) 前記(1)～(3)記載の光硬化性樹脂組成物を用いて塗工した後、光処理および／または熱処理することを特徴とする光硬化性樹脂組成物の硬化方法である。

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、水性化に伴って派生する電気的特性や熱的特性の低下を抑制することができる光硬化性樹脂組成物を得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

本発明の性光硬化性樹脂組成物、そしてその硬化方法の一実施態様としては、(I) (A) 酸性基含有光重合性樹脂と (B) 重合性不飽和基および分解性親水基を有する光重合性樹脂の配合比を 50 : 50 ~ 10 : 90、(C) 反応性モノマー、(D) 光重合開始剤、(E) 酸発生剤やその他の顔料や消泡剤、分散剤や用途によっては充填剤を混合し、三本ロールで分散させた光硬化性樹脂組成物を得る。(II) 組成物を基材表面に乾燥処理後の厚みが約 20 ~ 30 (g/m^2) になるように塗工し、80℃20分で乾燥する。(III) 得られた塗工膜面へ 3 KW 超高圧水銀灯を用い 500 (mJ/cm^2) の照度で光硬化させる。或いは、(IV) 更に、150℃で30分乾燥する。(V) これ等の硬化方法によって得られた硬化膜を評価項目に沿って評価する。

10

【0012】

本発明で使用される酸性基含有樹脂とは、分子量（重量分子量 Mw）1000 ~ 100 万、好ましくは Mw 2000 ~ 10 万、さらに好ましくは Mw 5000 ~ 5 万の高分子化合物であり、樹脂中に酸性基を含有していればどんな樹脂でもよく、該酸性基としてはカルボキシル基、スルホン酸基、スルフィン酸基、硫酸基、リン酸基、ホスホン酸基、ホスフィン酸基、フェノール基などが挙げられる。これらの基の中ではカルボキシル基が特に好ましい。その酸価は 30 ~ 500 $\text{mg KOH}/\text{g}$ であることが好ましい。さらに好ましくは 50 ~ 150 $\text{mg KOH}/\text{g}$ である。酸価が低くなりすぎると、水に対する溶解性が悪くなるために水膨潤性が乏しくなり現像が困難となり、また酸価が高くなりすぎると、硬化膜中に親水性部位が残り電気特性を低下させる。

20

【0013】

具体的な好ましい例としては、少なくとも 1 分子中に 1 個以上のエチレン性不飽和結合と酸性基を含有し、例えば、エポキシ化合物或いは多官能エポキシ樹脂にアクリル酸などを反応させ、これによって生じた水酸基に酸無水物を反応させたもの等が好ましい例示として挙げられる。その他、アクリル酸、メタクリル酸、2-メタクリロイロキシエチルアシッドホスフェートなどの酸性基を含有するビニルモノマーを非酸性ビニルモノマーと共重合した樹脂も使用できる。非酸性ビニルモノマーとしては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、フルオロスチレン、ビニルピリジン等の芳香族モノビニル化合物、メチル（メタ）アクリレート、エチレ（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート、N,N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリル酸エステルモノマー、（メタ）アクリロニトリル等のシアン化ビニル化合物等を用いることができる。また、重合速度および重合中の安定性等の点で許容される範囲内においてブタジエン、イソプレン等の共役二重結合化合物や酢酸ビニル等のビニルエステル類や 4-メチル-1-ペンテン等の α -オレフィン類も使用することができる。これらの非酸性ビニルモノマーは単独で使用しても良く、二種以上を組み合わせ使用してもよい。

30

40

【0014】

本発明で使用される重合性不飽和基および分解性親水基を有する光重合性樹脂としては、多官能エポキシ樹脂のグリシジル基の一部に重合性不飽和基を付加させてなる化合物の残存グリシジル基に分解性親水基を導入することによって得られる。

【0015】

前記多官能エポキシ樹脂の代表例としては、ビスフェノール A、ビスフェノール F、ビスフェノール S、等の芳香族ビスフェノールのジグリシジルエーテル化合物またはこれらのジグリシジルエーテル化合物とビスフェノールとの重合体、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、トリグリシジルイソシアヌレートま

50

たはそれらの核ハロゲン化合物等が挙げられる。また、これらのエポキシ樹脂を安息香酸等で部分的に変性したものも使用できる。これらの中で、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、フェノール類とフェノール水酸基を有する芳香族アルデヒドとの縮合物エポキシ樹脂が耐熱性や電気特性などから好適である。また該樹脂の分子量は特に制限はないが、乾燥性や塗工性等の点から重量平均分子量が約500～5000の範囲が好ましい。

【0016】

前記重合性不飽和基としては、アクリロイル基、メタクリロイル基、イタコネート基、マレエート基、フマレート基、クロネート基、アクリルアミド基、メタクリルアミド基、桂皮酸基、ビニル基、アリル基等が挙げられる。

【0017】

前記芳香族エポキシ樹脂中への重合性不飽和基の導入は、従来公知の手段を採用することにより行うことができる。そして重合性不飽和基の多官能エポキシ樹脂に対する付加量は、多官能エポキシ樹脂のグリシジル基1.0当量に対して0.2～0.9当量の範囲が好ましい。付加量が0.2当量未満では光硬化性が不十分で、0.9当量以上では残存グリシジル基が少なくなり、分解性親水基の導入が制限され水での現像性が困難となる。具体的な重合性不飽和基の導入例としては、多官能エポキシ樹脂と反応させる(メタ)アクリル酸の比率が、多官能エポキシ樹脂のグリシジル基1.0当量に対して、0.4～0.9当量の範囲が好ましい。付加量が0.4当量未満では光硬化性が不十分で、0.9当量以上では残存グリシジル基が少なくなり分解性親水基の導入が制限され水での現像性が困難となる。その時の多官能エポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸の反応温度は、60～120℃で行うのが好ましい。反応温度が60℃未満では反応が遅くなり、120℃以上では反応が不安定となり、不純物が発生したりゲル化する場合もある。

【0018】

前記多官能エポキシ樹脂に重合性不飽和基を導入する際に使用される溶媒としては、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン類のケトン類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、メチルセルソルブ、メチルカルビトール、エチレングリコールモノエチルエーテル等のグリコールエーテル類、酢酸エチルおよび上記グリコールエーテル類の酢酸エステル化合物などのエステル類、エチレングリコール、プロピレングリコール等のアルコール類、オクタン等の脂肪酸炭化水素類、石油ナフサ、ソルベントナフサ等の石油系溶剤などが挙げられる。触媒としては、トルエチルアミン、N,N-ジメチルベンジルアミン等の第3級アミン、エチルアミン塩酸塩、ジメチルアミン塩酸塩等の第1級アミンや第2級アミン、テトラブチルアンモニウムブロマイド等の各種第4級アンモニウム塩、トリフェニルホスフィン等の各種含リン化合物等が挙げられる。重合禁止剤としては、ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、フェノチアジン等が挙げられる。

【0019】

本発明で使用される分解性親水基を有する光重合性樹脂とは、当初、親水性を示すことにより容易に水による現像ができるものの、光および/または熱処理により親水部の分子構造が変化し、光重合性樹脂の硬化膜は疎水性を示す特徴を有するものである。この光および/または熱による分解性親水基を示す具体例として(I)光分解性親水基としては、塩基性化合物で中和したフェニルグリシン誘導体の塩等が挙げられ、その塩基性化合物としてアミン類、アルカリ土類金属の水酸化物やアルカリ金属の水酸化物が挙げられる。さらに、(II)熱処理により変化する例として熱により脱炭酸反応を起こすものが挙げられ、具体例として α -シアノカルボン酸誘導体、 α -ニトロカルボン酸誘導体、アセト酢酸誘導体等のカルボキシル基を有する化合物が好まし例として挙げられる。前記分解性親水基を導入する際には、反応器に分解性親水基を有する化合物を仕込むと共に、必要に応じて重合性禁止剤を加え所定時間加熱する。この反応温度は、30～100℃で行うのが好ましく、反応温度が30℃以下の時は反応が遅くなり、100℃以上では反応が不安定となったり、不純物が生成したりゲル化する場合がある。

【0020】

本発明で使用される反応性モノマーとしては、以下の化合物および以下の化合物の混合

10

20

30

40

50

物を例示できる。具体的には、スチレン、酢酸ビニル、N-ビニルピロリオン等のビニルモノマー、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、n-ヘキシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、n-ドデシルアクリレート、イソホロニルアクリレート、ジシクロペンチニルオキシエチルアクリレート、フェノキシエチルアクリレート等の単官能モノマー、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、ジュエチレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、ビスフェノールAジエトキシジアクリレート、リン酸基含有反応性モノマー、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート等の多官能モノマー等が例示できがこれ等に限定するものではない。

10

【0021】

本発明で使用される光重合開始剤としては、以下の化合物を例示できる。ただし電子線で硬化させる場合には重合開始剤は不要である。具体的には、通常紫外線硬化性化合物に使用されているものである。例えば、アセトフェノン、ベンゾフェノン、ベンゾインエーテル、クロロアセトフェノン、ジエトキシアセトフェノン、 α -アミノアセトフェノン、ベンジルメチルケタール、チオキサントン、 α -アシルオキシシムエステル、アシルホスフィンオキシド、グリオキシエステル、3-ケトクマリン、2-エチルアンスラキノン、カンファーキノン、ミヒラーケトン等が例示できる。これらの光重合開始剤は、光硬化性組成物中に通常0.1~20重量%、好ましくは1~10重量%範囲で使用される。

20

【0022】

本発明で使用される酸発生剤としては、例えば、酸-塩基の中和反応を利用した活性プロトンブロックしたもの、オニウム塩を利用したベンジルスルホニウム塩型、ベンジルピリジニウム塩型のもの、三フッ化ホウ素のモノエチルアミン錯体、三フッ化ホウ素のピリジン錯体などが挙げられる。また潜在的酸発生剤や光酸発生なども使用でき、単独で用いても良いし、複数組み合わせ使用してもよい。更には、前記以外の増感剤なども含有しても良い。

【0023】

本発明の光硬化性樹脂組成物においては、上記(A)酸性基含有光重合性樹脂、(B)重合性不飽和基および分解性親水基を有する光重合性樹脂、(C)反応性モノマー、(D)光重合開始剤および(E)酸発生剤以外に、無機フィラーを添加することができる。この無機フィラーを添加することにより硬化膜の耐熱性を向上させることができる。このような無機フィラーとしては、硫酸バリウム、微粉状酸化ケイ素、無定形シリカなど公知のものを使用することができる。使用量は、組成物中5~50重量%であることが好ましく、さらに好ましくは15~35重量%である。無機フィラーの使用量が少な過ぎると耐熱性が乏しく、使用量が多く成り過ぎると粘度が上昇する場合がある。

30

【0024】

さらに、本発明の組成物には、任意の色素、顔料、レベリング剤、消泡剤、分散剤、カップリング剤等の公知のものを添加し調整することができるが特に限定するものではない。

40

【0025】

本発明の(A)酸性基含有光重合性樹脂、(B)重合性不飽和基および分解性親水基を有する光重合性樹脂、(C)反応性モノマー、(D)光重合開始剤および(E)酸発生剤を含むことを特徴とする水膨潤および/または水溶解性光硬化性樹脂組成物は、充填剤、顔料、消泡剤、分散剤等を混合し三本ロール等で分散させた組成物とする方法が採用できる。

【0026】

本発明で得られた光硬化性樹脂組成物の硬化方法としては、組成物を基材に塗布した後、50~90℃の温度で乾燥することが望ましい。乾燥後、光処理および/または熱処理による硬化方法が挙げられる。光処理に使用する活性エネルギー線としては、波長領域1

50

50～500 (m μ)、好ましくは波長領域300～400 (m μ)で、エネルギー量としては0～3000 (mJ/cm²)が好ましい。使用する光源としては低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、カーボンアーク灯、紫外線蛍光灯、ケミカルランプ、キセノンランプ、ジルコニウムランプ等が望ましい。熱処理温度としては、120～200℃、好ましくは130～150℃である。120℃以下の温度では、反応が不充分であり、目的の性能を示す硬化物を得にくい。これらの硬化方法には、(1)スクリーン印刷等で基材に塗布後、光処理し未露光部を水現像し、更には光硬化部を120～200℃の温度で加熱硬化する方法、(2)スクリーン印刷等で基材に塗布後、乾燥し、更に活性光線で露光し、未露光部を水現像除去し、その後、光硬化部を120～200℃の温度で加熱硬化させる方法等の硬化方法等が挙げられる。

10

【0027】

本発明の水膨潤および／または水溶解性光硬化性樹脂組成物は、例えば、ポリイミド銅張積層板、リジッド銅張板、ガラス板、チップオンボード、マルチチップモジュール等ノ基材に塗工して、前記硬化方法により得ることができるが、塗工基材はこれ等に限定するものでない。

【0028】

塗工方法としては、例えばグラビアコート方式、キスコート方式、ディップ方式、スプレーコート方式、カーテンコート方式、エアナイフコート方式、ブレードコート方式、リバースロールコート方式、スクリーン印刷方式、静電スプレーコー方式等の方法が採用できるがこれらに限定するものではない。

20

【実施例】

【0029】

以下、実施例を用いて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお実施例中に、部とあるのは重量部を意味する。また、実施例中における評価項目と方法は、次に述べる方法による。

- 1) 耐水性(耐沸水性)：ガラス／エポキシ銅張積層板の銅箔上に硬化膜を有する試料を80℃～90℃の沸水中に1時間浸漬させたあと、硬化膜の表面の水滴を拭き取り、JISK5400基盤目剥離試験法により銅箔との接着性を評価した。

100/100：○ 80/100：△ 80以下/100：×とした。

- 2) 耐熱性：JISC-6481に従って、260℃の半田浴に10秒間浸漬させ、トルエンでフラックスを除去しおた後、半田の潜り有無と銅箔との接着性を評価して優劣を評価した。

30

半田潜り有り：X 半田潜りなし、接着性0/100：X

半田潜りなし、接着性100/100：○

- 3) 耐酸性：10%塩酸液と10%硫酸液を用いて試料を常温30分間浸漬させ、1)と同様な方法で評価した。

- 4) 耐溶剤性：トルエンとアセトンを用いて試料を常温30分間浸漬させ1)と同様な方法で評価した。

- 5) 鉛筆硬度：銅箔上の硬化膜を、JISK5400鉛筆引っ掛け試験法により評価した。この測定値から硬化膜の感光性の良否を判断した。

40

≥H：○ ≥B：△ F<：×

- 6) 電気絶縁抵抗：銅箔をエッチングしてなるIPCパターン上に前記方法により硬化膜を形成し、JISC0022高温高湿試験法により、50℃85%RH160時間の処理をし、HIGH RESISTANCE METER(横河・ヒューレット・パカード(株))の測定器で500V1分間印加後の絶縁抵抗を測定した。

【0030】

製造例1

フェニルグリシン変性エポキシアクリレート樹脂の合成

攪拌機、還流冷却器、滴下ロートおよび温度計を備えた4つ口フラスコにエポキシ樹脂218部(エピコート180S65、油化シェルエポキシ社製、クレゾールノボラック

50

型エポキシ樹脂、エポキシ当量 218) とジエチレングリコールモノエチルエーテル 130 部とを加えた後、90℃に昇温してエポキシ樹脂を溶解させ、ヒドロキノン 0.2 部およびテトラエチルアンモニウムブロマイド 0.6 部を添加した。次いで、加熱、攪拌しながら滴下ロートよりアクリル酸 54 部 (0.75 当量) およびジエチレングリコールモノエチルエーテル 20 部の溶液を 1 時間かけて滴下した。滴下終了後、105℃で 10 時間攪拌し、エポキシアクリレート樹脂を得た。反応の終点は樹脂酸価が 0 になった点とした。得られたエポキシアクリレート樹脂にフェニルグリシンカリウム 47.3 部 (0.25 当量) の水・エタノール溶液を添加し、80℃で 8 時間攪拌し、フェニルグリシンカリウム変性エポキシアクリレート樹脂を得た (固形分 57%)。反応の終点はエポキシ含有量が 0 になった点とした。

10

【0031】

製造例 2

シアノ酢酸変性エポキシアクリレート樹脂の合成

攪拌機、還流冷却器、滴下ロートおよび温度計を備えた 4 口フラスコにエポキシ樹脂 218 部 (エピコート 180S65、油化シェルエポキシ社製、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、エポキシ当量 218) とジエチレングリコールモノエチルエーテル 130 部とを加えた後、90℃に昇温してエポキシ樹脂を溶解させ、ヒドロキノン 0.2 部およびテトラエチルアンモニウムブロマイド 0.6 部を添加した。次いで、加熱、攪拌しながら滴下ロートよりアクリル酸 54 部 (0.75 当量) およびジエチレングリコールモノエチルエーテル 20 部の溶液を 1 時間かけて滴下した。滴下終了後、105℃で 10 時間攪拌し、エポキシアクリレート樹脂を得た。反応の終点は樹脂酸価が 0 になった点とした。得られたエポキシアクリレート樹脂にシアノ酢酸ナトリウム (0.25 当量) の水・エタノール溶液を 1 時間で滴下し、100℃で 8 時間攪拌し、シアノ酢酸ナトリウム変性エポキシアクリレート樹脂を得た (固形分濃度 57%)。

20

【0032】

実施例 1

酸性基含有光重合性樹脂 KAYARAD TCR1025 (カルボキシル基含有反応性特殊構造ノボラックエポキシ樹脂、酸価 103 mg KOH/g、日本化薬 (株) 製) 50 部、製造例 1 で得たフェニルグリシンカリウム変性エポキシアクリレート樹脂 50 部、反応性モノマー KAYARAD DPHA (日本化薬 (株) 製) 5 部、リン酸基含有反応性モノマー KAYARAD PM-21 (日本化薬 (株) 製) 2 部、光重合開始剤イルガキュアー 907 (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ (株)) 5 部、シリコーン消泡剤 K566 (信越シリコーン (株) 製) 1 部、有機顔料 GREEN2Y-301 (東洋インキ (株)) 1 部、分散剤 BYK108 (ビッグケミー (株) 製) 1 部、硫酸バルウム (堺化学 (製) 20 部、酸発生剤としてジメチル (4-メチルフェニル) スルホニウムトリフレート 0.14 部を配合し三本ロールで混練りし組成物を得た。

30

【0033】

実施例 2

酸性基含有光重合性樹脂 KAYARAD TCR1025 20 部、製造例 1 で得た光重合性樹脂 80 部にした以外は、実施例 1 と同様な方法で組成物を得た。

40

【0034】

実施例 3

酸性基含有光重合性樹脂 KAYARAD TCR1025 10 部、製造例 1 で得た光重合性樹脂 90 部にした以外は、実施例 1 と同様な方法で組成物を得た。

【0035】

実施例 4

酸性基含有光重合性樹脂 KAYARAD TCR1025 (カルボキシル基含有反応性特殊構造ノボラックエポキシ樹脂、酸価 103 mg KOH/g、日本化薬 (株) 製) 50 部、製造例 2 で得たシアノ酢酸ナトリウム変性エポキシアクリレート樹脂フェニルグリシンカリウム変性エポキシアクリレート樹脂 50 部、反応性モノマー KAYARAD

50

D P H A (日本化薬 (株) 製) 5 部、リン酸基含有反応性モノマー K A Y A R A D P M - 2 1 (日本化薬 (株) 製) 2 部、光重合開始剤イルガキュアー 9 0 7 (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ (株)) 5 部、シリコン消泡剤 K S 6 6 (信越シリコン (株) 製) 1 部、有機顔料 G R E E N 2 Y - 3 0 1 (東洋インキ (株)) 1 部、分散剤 B Y K 1 0 8 (ビッグケミー (株) 製) 1 部、硫酸バルウム (堺化学 (製) 2 0 部、酸発生剤としてジメチル (4-メチルフェニル) スルホニウムトリフレート 0. 1 4 部を配合し三本ロールで混練りし組成物を得た。

【0036】

実施例 5

酸性基含有光重合性樹脂 K A Y A R A D T C R 1 0 2 5 2 0 部、製造例 2 で得た光重合性樹脂 8 0 部にした以外は、実施例 1 と同様な方法で組成物を得た。 10

【0037】

実施例 6

酸性基含有光重合性樹脂 K A Y A R A D T C R 1 0 2 5 1 0 部、製造例 1 で得た光重合性樹脂 9 0 部にした以外は、実施例 1 と同様な方法で組成物を得た。

【0038】

比較例 1

酸性基含有光重合性樹脂 K A Y A R A D T C R 1 0 2 5 1 0 0 部と、酸発生剤は配合しなかった以外は、実施例 1 と同様な方法で組成物を得た。

【0039】

比較例 2

酸性基含有光重合性樹脂 K A Y A R A D T C R 1 0 2 5 に代えて製造例 1 で得たフェニルグリシンカリウム変性エポキシアクリレート樹脂 1 0 0 部と酸発生剤を配合した以外は、実施例 1 と同様な方法で組成物を得た。

【0040】

比較例 3

エピコート 1 9 0 S 8 0 (油化シェルエポキシ社製、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、数平均分子量約 1 1 0 0、エポキシ当量約 2 1 0) 5 0 0 部、アクリル酸 1 7 1 部、チオジグリコール 1 2 2 g、メトキシハイドロキノン 0. 5 部をジエチレングリコールモノエチルエーテル 3 5 0 部の入ったフラスコ中に配合し、溶解させた後、7 0 °C 1 0 時間過熱して固形分 6 9 % の樹脂溶液を得た。この樹脂は、固形分において、重合性不飽和基 3. 0 モル / k g, 第 3 級スルホニウム塩 1. 2 6 モル / k g を有していた。この重合性不飽和基とオニウム塩を導入した光重合性樹脂 1 0 0 部と酸発生剤を配合しなかった以外は、実施例 1 と同様な方法で組成物を得た。 30

【0041】

次に、実施例 1 ~ 6 および比較例 1 ~ 3 によって得られた光重合性樹脂組成物を、それぞれ乾燥処理後の厚みが 2 0 (g / m²) になるようソフトエッチングされたガラス / エポキシ銅張積層板の銅箔上に塗工した。そして、8 0 °C 2 0 分乾燥させ、3 K W 高圧水銀灯を用いて 5 0 0 (m J / c m²) の照度で光硬化させ、未硬化膜は水で現像し、得られた光硬化膜は 1 5 0 °C 3 0 分熱処理し硬化膜を得た。これらの硬化膜を評価項目に沿って評価した。なお、絶縁抵抗の測定は、予めガラス / エポキシ銅張積層板を用いて I P C 評価パターンにエッチング加工された配線パターンを用い、塗工・硬化して得たものを使用し評価した。それら評価結果、実施例 1 ~ 6、比較例 1 ~ 3 の結果を表 1 に示す。 40

【0042】

【表 1】

	光硬化性樹脂配合重量比				現像方式	接着性	耐熱性 半田処理	耐水性 (耐沸水性)	耐酸性 10%塩酸	耐溶剤性			感光特性 (鉛筆硬度)	絶縁抵抗	
	酸性基含有樹脂	フェニルグリシド変性樹脂	シアノ酸変性樹脂	オニウム塩導入樹脂						10%硫酸	トルエン	アセトン		初期	160時間後
実施例1	50	50			水膨潤型	○	○	○	○	○	○	○	○	3.00E+14	1.20E+14
実施例2	20	80			水溶解型	○	○	○	○	○	○	○	○	1.90E+14	1.00E+14
実施例3	10	90			水溶解型	○	○	○	○	○	○	○	○	6.20E+13	3.00E+13
実施例4	50		50		水膨潤型	○	○	○	○	○	○	○	○	1.30E+14	1.00E+14
実施例5	20		80		水溶解型	○	○	○	○	○	○	○	○	3.00E+14	1.00E+14
実施例6	10		90		水溶解型	○	○	○	○	○	○	○	○	5.00E+14	3.00E+14
比較例1	100				アルカリ溶解型	○	○	○	○	○	○	○	○	5.00E+13	1.00E+13
比較例2		100			水溶解型	○	○	△	○	○	○	○	○	2.00E+13	1.00E+13
比較例3				100	水溶解型	○	○	△	○	○	○	○	○	2.50E+10	4.80E+08

10

20

30

40

50

【産業上の利用可能性】

【0043】

以上、かかる構成よりなる本発明組成物は、水性化に伴って派生する電気的特性や熱的特性の低下が抑制されているので、例えばプリント配線板のソルダーレジスト等の絶縁材や封止材等として好適に利用することができる。

フロントページの続き

F ターム(参考) 4J027 AE02 AE03 AE05 AE07 AE10 AH05 AJ05 AJ08 BA04 BA05
BA07 BA15 BA19 BA20 BA21 CA13 CA16 CB10 CC05 CD10
5E314 AA25 AA27 AA32 AA48 BB06 BB11 BB12 CC01 DD06 GG24
GG26